

POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL AND NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY CONTAINING THE SAME

Publication number: JP2003203633

Publication date: 2003-07-18

Inventor: KOTSUKI TSUTOMU; YOSHIZAWA KOJI; NAGAYAMA MASATOSHI

Applicant: MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD; OSAKA CITY

Classification:

- international: H01M10/40; H01M4/02; H01M4/58; H01M10/36; H01M4/02; H01M4/58; (IPC1-7): H01M4/58; H01M4/02; H01M10/40

- European:

Application number: JP20020303294 20021017

Priority number(s): JP20020303294 20021017; JP20010328219 20011025

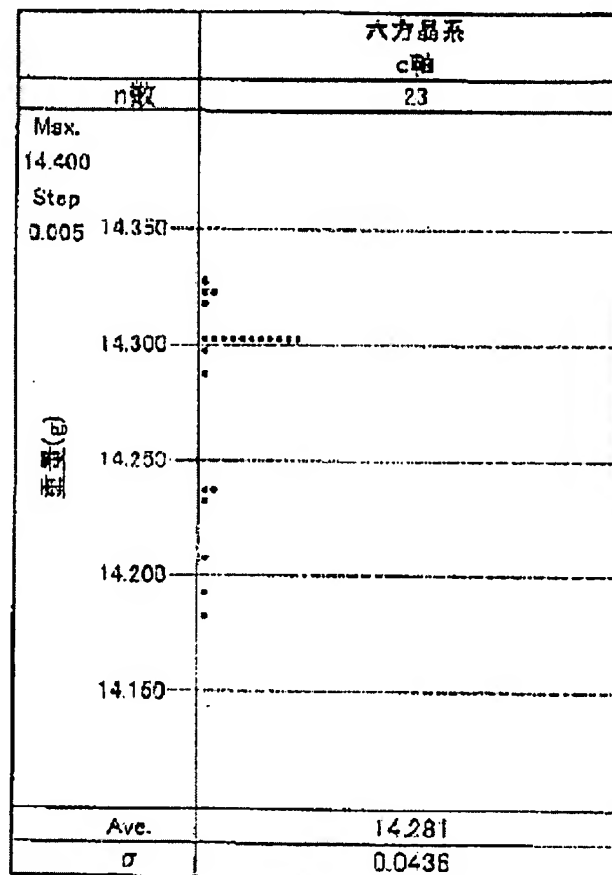
Report a data error here

Abstract of JP2003203633

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a positive electrode active material made of a lithium-contained complex oxide that has high capacity and is superior in long-term shelf life and cycle life, and a non-aqueous electrolyte secondary battery using the same.

SOLUTION: This is a positive electrode active material made of a lithium ion-contained complex oxide that contains nickel of 2.0-2.5 oxidation state and manganese of 3.5-4.0 oxidation state based on the absorption maximum value of the K absorption end in the X-ray absorption fine structure, and a non-aqueous electrolyte secondary battery using the same.

COPYRIGHT: (C)2003,JPO



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

= VS 2003/087154

= EP 1309022

7

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-203633

(P2003-203633A)

(43) 公開日 平成15年7月18日 (2003.7.18)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	チーコード (参考)
H 0 1 M 4/58		H 0 1 M 4/58	5 H 0 2 9
4/02		4/02	C 5 H 0 5 0
10/40		10/40	Z

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 21 頁)

(21) 出願番号 特願2002-303294(P2002-303294)
 (22) 出願日 平成14年10月17日 (2002. 10. 17)
 (31) 優先権主張番号 特願2001-328219(P2001-328219)
 (32) 優先日 平成13年10月25日 (2001. 10. 25)
 (33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005821
 松下電器産業株式会社
 大阪府門真市大字門真1006番地
 (71) 出願人 591030499
 大阪市
 大阪府大阪市北区中之島1-3-20
 (72) 発明者 小堀 勉
 奈良県北葛城郡富麻町長尾221-12
 (74) 代理人 100072431
 弁理士 石井 和郎 (外1名)

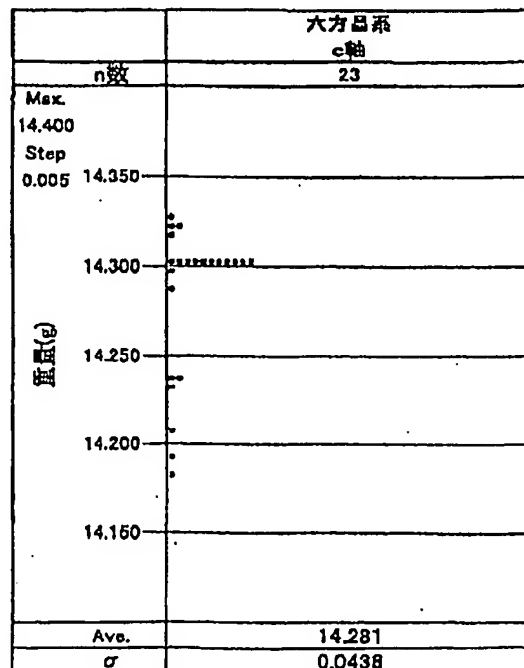
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 正極活物質およびこれを含む非水電解質二次電池

(57) 【要約】

【課題】 高容量で長期保存性およびサイクル寿命の優れたリチウム含有複合酸化物からなる正極活物質と、これを用いた非水電解質二次電池とを提供する。

【解決手段】 X線吸収微細構造におけるK吸収端の吸収極大値に基づく酸化状態が2.0~2.5のニッケルおよび3.5~4.0のマンガンを含むリチウムイオン含有複合酸化物からなる正極活物質、およびこれを用いた非水電解質二次電池。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 X線吸収微細構造におけるK吸収端の吸収極大値に基づく酸化状態が2.0～2.5のニッケルおよび3.5～4.0のマンガンを含むリチウムイオン含有複合酸化物からなる正極活物質。

【請求項2】 充電前および電圧がリチウム金属基準で2.5～3.5Vのとき、X線吸収微細構造におけるニッケルおよびマンガンのK吸収端の吸収極大値から決定される値が、ニッケル2価およびマンガン4価で構成される請求項1記載の正極活物質。

【請求項3】 リチウム金属基準で3.3～4.6Vの作動電位、および1g当たり150mAh以上の充放電容量を有する請求項1または2記載の正極活物質。

【請求項4】 前記リチウムイオン含有複合酸化物が層状の結晶構造を有し、六方晶系に帰属した格子定数が $a = 2.80 \sim 2.95$ 、 $c = 13.8 \sim 14.4$ の範囲である請求項1～3のいずれかに記載の正極活物質。

【請求項5】 前記リチウムイオン含有複合酸化物がニッケル元素とマンガン元素を実質的に同比率で含む請求項1～4のいずれかに記載の正極活物質。

【請求項6】 前記リチウム含有複合酸化物が、式
(1)：



(式中、Mはニッケルおよびマンガン以外の1種以上の元素、 $-0.1 \leq x \leq 0.3$ 、 $\delta = 0.5 \pm 0.1$ 、 $y = 0.5 \pm 0.1$ 、Mがコバルトの場合は $-0.1 \leq x \leq 0.5$)で表される請求項1～5のいずれかに記載の正極活物質。

【請求項7】 前記Mの酸化状態が3価である請求項6記載の正極活物質。

【請求項8】 前記Mがアルミニウムおよびコバルトの少なくとも一方を含む請求項6記載の正極活物質。

【請求項9】 $0.1 \sim 2 \mu m$ の粒径を有する前記リチウム含有複合酸化物の結晶粒子と、 $2 \sim 20 \mu m$ の粒径を有する前記結晶粒子の二次粒子との混合物からなる請求項1～8のいずれかに記載の正極活物質。

【請求項10】 リチウムイオンを吸蔵・放出する材料および/または金属リチウムを負極活物質として含む負極、請求項1～9のいずれかに記載の正極活物質を含む正極、ならびに電解質を有する非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、正極活物質、特に非水電解質二次電池に用いる正極活物質に関する。さらに本発明は、特定の正極活物質を含む正極を有する高容量で安価な非水電解質二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、コードレスおよびポータブルなAV機器およびパソコンなどの普及とともに、それらの駆動用電源である電池としても、小型、軽量および高エ

ネルギー密度の電池への要望が強まっている。特に、リチウム二次電池は、高エネルギー密度を有する電池であることから、次世代の主力電池として期待され、その潜在的市場規模も大きい。現在市販されているリチウム二次電池の大半においては、正極活物質として4Vの高電圧を有する $LiCoO_2$ が用いられているが、Coが高価であることから $LiCoO_2$ の値段が高い。このことから、 $LiCoO_2$ に代わる様々な正極活物質が研究されている。なかでも、リチウム含有遷移金属酸化物が精力的に研究され、 $LiNi_{1-x}Co_xO_2$ ($a+b=1$) が有望とされている。また、スピネル構造を有する $LiMn_2O_4$ の商品化がされているようである。

【0003】 また、高価なコバルトの代替材料として、ニッケルおよびマンガンについての研究が盛んに行われている。例えば、層構造を有する $LiNiO_2$ は大きな放電容量を発揮することが期待されるが、充放電にともなって結晶構造が変化することから劣化の程度が大きい。そこで、充放電時の結晶構造を安定化し、劣化を抑制することのできる元素を $LiNiO_2$ に添加することが提案されている。このような添加元素としては、具体的には、コバルト、マンガン、チタンおよびアルミニウムなどの元素があげられている。

【0004】 さらに、NiおよびMnの複合酸化物をリチウム二次電池用の正極活物質として使用する従来技術について説明する。例えば米国特許第5393622号公報においては、Niの水酸化物、Mnの水酸化物およびLiの水酸化物を一度に乾式混合して焼成し、焼成物をさらに室温まで冷却し、再び加熱により焼成して、式： $Li_{1-x}Ni_xMn_yO_2$ (式中、 $0 \leq x \leq 0.3$ 、 $0 \leq y \leq 1.3$)で示される組成を有する活物質を製造する方法が提案されている。また、米国特許第5370948号公報においては、水溶液にLi塩、Ni塩およびMn塩を一度に混合し、乾燥および焼成を経て式： $Li_{1-x}Ni_xMn_yO_2$ (式中、 $0.005 \leq x \leq 0.45$)で示される活物質を得る方法が提案されている。

【0005】 また、米国特許第5264201号公報においては、ニッケルおよびマンガンの水酸化物または酸化物と過剰の水酸化リチウムとを混合して焼成する乾式合成方法や、水酸化リチウムの飽和水溶液中でニッケルおよびマンガンの酸化物などをスラリーにした後、このスラリーを減圧下で乾燥および焼成し、式： $Li_{1-x}Ni_xMn_yO_2$ (式中、 $0.8 \leq x \leq 1.0$ 、 $y \leq 0.2$)で示される活物質を得る合成方法が提案されている。さらにまた、米国特許第5629110号公報においては、 $\beta-Ni(OH)_2$ を用いる乾式混合合成法により、式： $Li_{1-x}Ni_xMn_yO_2$ (式中、 $0 < x \leq 0.2$ 、 $y \leq 0.2$)で示される活物質を得ることが提案されている。また、特開平8-171910号公報においては、マンガンとニッケルの混合水溶液中にアルカリ溶液を加えてマンガンとニッケルを共沈させ、水酸化リチ

ウムを加え、ついで焼成することによって式： $\text{LiNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ （式中、 $0.7 \leq x \leq 0.95$ ）で示される活物質を得る方法が提案されている。

【0006】また、特開平9-129230号公報においては、式： $\text{LiNi}_x\text{M}_{1-x}\text{O}_2$ （式中、MはCo、Mn、Cr、Fe、VおよびAlの少なくとも一種、 $1 > x \geq 0.5$ ）で示される組成を有する好ましい粒子状活物質が開示されており、NiおよびMnを含む活物質として $x=0.15$ のものが示されている。また、特開平10-69910号公報においては、共沈合成法で合成された式： $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_x\text{M}_2\text{O}_4$ （式中、MはCo、Al、Mg、Fe、MgまたはMn、 $0 < x \leq 0.5$ 、 $0 \leq x_1 < 0.2$ 、 $x = x_1 + x_2$ 、 $0.9 \leq y \leq 1.3$ ）で示される活物質が提案されている。前記公報には、MがMnの場合は本来放電容量が小さく、 x_2 が0.5を超えると、高容量を目的とするリチウム二次電池の正極活物質としての本来の機能を失うと記載されている。最もMn比率が大きい場合としては、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ が例示されている。なお、米国特許第5985237号公報においては、層構造を有する LiMnO_2 の製造方法が示されているが、これは実質的に3V級の活物質である。

【0007】上述のような米国特許公報および日本特許出願公開公報に記載された先行技術は、全て LiNiO_2 のサイクル特性などの電気化学的特性を改善するために、 LiNiO_2 の特徴を残しつつ、 LiNiO_2 に微量の元素を添加するものである。したがって、添加後に得られる活物質に含まれるNiの量がMnの量を常に上回っており、 $\text{Ni}:\text{Mn}=0.8:0.2$ の比が好ましいとされている。また、最もMn量が多い比としては、 $\text{Ni}:\text{Mn}=0.55:0.45$ が開示されている。しかし、これら従来技術においては、 LiNiO_2 が LiMnO_2 と分離してしまうため、単一相の結晶構造を有する複合酸化物を得るのは困難である。これは、共沈の際に別々の領域で酸化されるニッケルおよびマンガンの性質から均質な酸化物を形成しにくいからであると考えられる。

【0008】上述のように、現在市販されている4Vの高電圧を有する LiCoO_2 の代替材料として、同様の層構造を有しつつ高容量で低コストの正極活物質である LiNiO_2 および LiMnO_2 の研究開発がなされている。しかし、 LiNiO_2 は放電形状が平坦でなく、かつサイクル寿命も短い。さらに、耐熱性も低く、 LiCoO_2 の代替材料として使用するには大きな問題がある。このため、 LiNiO_2 に様々な元素を添加して改良することが試みられているが、その改良は未だ不十分である。また、 LiMnO_2 では3Vの電圧しか得られないことから、層構造を有せず、容量の低いスピネル構造をもつ LiMn_2O_4 が研究されはじめている。すなわち、 LiCoO_2 と同等の4Vの電圧を有し、平坦な放

電カーブを示し、さらに LiCoO_2 より高容量で低価格の正極活物質が求められ、さらに、かかる正極活物質を用いた高容量で充放電効率の優れた非水電解質二次電池が求められていた。

【0009】これに対して、特願2000-227858号明細書では、 LiNiO_2 が持つ特性や LiMnO_2 が持つ特性を新たな添加元素を入れることで改良する技術ではなく、ニッケル化合物とマンガン化合物を原子レベルで均質に分散させて固溶体を形成することで、新たな機能を発現するニッケルマンガン複合酸化物からなる正極活物質が提案されている。すなわち、従来技術においては、多くの添加元素が提案されているが、そのなかでどの元素が具体的に好ましいかが技術的に明確にはされていなかったのに対し、ニッケルおよびマンガンをほぼ同比率で組合せることにより新たな機能を発現し得る正極活物質が提供されている。

【0010】以上のように、複合酸化物に関する組成および合成手法に関しては、従来からの知見が得られる。一方、これら複合酸化物におけるニッケル、マンガンおよびコバルトの遷移金属元素の酸化状態に関しては、その材料の出来映えを推し量る重要な事項であるにもかかわらず、関連する論文上では検討されているが、特許公報および特許公開公報においてはほとんど検討されていない。例えば、M.M. Grushらは、Chem. Mater., 12(3), 659-664, 2000のなかで、スピネル構造を有する $\text{LiMn}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_4$ 中のMeが、コバルトの場合は3価、ニッケルの場合は2価であることを報告している。また、Qiming ZhongおよびJ.R. Dahnらは、J. Electrochem. Soc., 144(1), 205-213, 1997のなかで、同様に $\text{LiNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ のスピネル構造を有する酸化物の酸化状態が、 $\text{Li}^{+}\text{Ni}^{2+}\text{Mn}_{1-x}\text{Mn}^{3+}\text{O}_4^{2-}$ で表されることを報告している。さらに、彼らはこの材料の充放電挙動において4.1Vの平坦部は Mn^{3+} と Mn^{4+} の酸化還元に対応し、4.7Vの平坦部が Ni^{2+} と Ni^{3+} の酸化還元に対応するとしている。

【0011】これらの複合酸化物はすべてスピネル構造を有し、特にMnとNiを含む複合酸化物の充放電領域は4.7Vと高電位である。 LiCoO_2 や LiNiO_2 などの層構造を有する酸化物に関しては、E. RossenおよびJ.R. Dahnらは、Solid State Ionics, 57(3-4), 311-18, 1992のなかで、 $\text{LiMn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ の Mn^{3+} が存在することを報告し、さらに、 Mn^{3+} の増加に伴って容量が低下することを報告している。また、B.J. Neudecker, J.B. Batesらは、J. Electrochem. Soc., 145(12) 1998のなかで、 $\text{Li}_{1-x}(\text{Mn}, \text{Ni})_x\text{O}_4$ においてXPS測定から Mn^{3+} および Mn^{4+} と Ni^{2+} の存在を報告している。しかし、 Ni^{2+} は表面に存在し、内部は Ni^{3+} であると論じている。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明者ら

は、ニッケルおよびマンガン元素を固溶させることによって、得られるリチウム含有複合酸化物の組成を制御するという従来の技術に基づき、さらにそれぞれの元素の酸化状態を制御することによって、高容量で長期保存性およびサイクル寿命の優れたリチウム含有複合酸化物からなる正極活物質を提供することを目的とする。すなわち、本発明は、制御された酸化状態を有する元素を含むリチウム含有複合酸化物からなる正極活物質を得ることを目的とする。

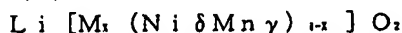
【0013】

【課題を解決するための手段】本発明は、X線吸収微細構造におけるK吸収端の吸収極大値に基づく酸化状態が2.0～2.5価のニッケルおよび3.5～4.0価のマンガンを含むリチウムイオン含有複合酸化物からなる正極活物質に関する。また、前記正極活物質においては、充電前および電圧がリチウム金属基準で2.5～3.5Vのとき、X線吸収微細構造におけるニッケルおよびマンガンのK吸収端の吸収極大値から決定される値が、ニッケル2価およびマンガン4価で構成されるのが好ましい。

【0014】また、前記正極活物質は、リチウム金属基準で3.3～4.6Vの作動電位、および1g当たり150mAh以上の充放電容量を有するのが好ましい。さらに、前記リチウムイオン含有複合酸化物が層状の結晶構造を有し、六方晶系に帰属した格子定数が $a = 2.80 \sim 2.95$, $c = 13.8 \sim 14.4$ の範囲であるのが好ましい。また、前記リチウムイオン含有複合酸化物がニッケル元素とマンガン元素を実質的に同比率で含むのが好ましい。

【0015】前記リチウム含有複合酸化物が、式

(1) :



(式中、Mはニッケルおよびマンガン以外の1種以上の元素、 $-0.1 \leq x \leq 0.3$, $\delta = 0.5 \pm 0.1$, $\gamma = 0.5 \pm 0.1$, Mがコバルトの場合は $-0.1 \leq x \leq 0.5$)で表されるのが好ましい。前記Mの酸化状態が3価であるのが好ましく、また、前記Mがアルミニウムおよびコバルトの少なくとも一方を含むのが好ましい。

【0016】さらに、前記正極活物質は、 $0.1 \sim 2 \mu m$ の粒径を有する前記リチウム含有複合酸化物の結晶粒子と、 $2 \sim 20 \mu m$ の粒径を有する前記結晶粒子の二次粒子との混合物を含むのが好ましい。また、本発明は、リチウムイオンを吸蔵・放出する材料および/または金属リチウムを負極活物質として含む負極、上記正極活物質を含む正極、ならびに電解質を有する非水電解質二次電池をも提供する。本発明によれば、容量が高く充放電効率に優れた非水電解質二次電池を提供することができる。

【0017】

【発明の実施の形態】本発明者らは、ニッケルおよびマンガン元素を含む一連のリチウム含有複合酸化物に関して鋭意研究および開発を進め、非水電解質二次電池用の正極活物質として優れた機能を発現するものを見出してきた。さらに、これらの従来技術をベースに、組成および結晶構造に加え、ニッケルおよびマンガン元素の結晶中での酸化状態を制御することにより、より優れた機能を有する正極活物質が得られることを見出した。

【0018】まず、本発明におけるリチウム含有複合酸化物はニッケルとマンガンを含むことを前提とするが、その比率は1:1(同比率)であることが重要である。また、これら元素は前記酸化物中でナノレベルで均一に分散されていることが重要である。また、結晶構造の観点から、前記リチウム含有複合酸化物は、層構造を有し、六方晶系に帰属した格子定数が $a = 2.80 \sim 2.95$, $c = 13.8 \sim 14.4$ の範囲であることが重要である。

【0019】つぎに、本発明の最大の特徴である、前記リチウム含有複合酸化物中のニッケルおよびマンガンの酸化状態の制御について説明する。上述のように、リチウム含有複合酸化物の組成、結晶構造および合成手法に関しては従来から種々の研究がなされているものの、含まれるニッケルおよびマンガンなどの遷移金属元素の酸化状態は、得られる正極活物質の性能などに影響を及ぼす重要なファクタであるにもかかわらず、ほとんど検討されていない。

【0020】この酸化状態は前述のようにいくつかの論文においては記述されているものの、2種以上の遷移金属元素を含むリチウム含有複合酸化物を非水電解質二次電池用正極活物質として用いる場合において、それぞれの遷移金属元素の好ましい酸化状態はいずれの文献にも見当たらない。特に、これらの酸化状態を制御することで新たな優れた機能を付与し得ることについての報告は皆無である。すなわち本発明は、従来からほとんど検討されてこなかったこの点に着目して得られたものであり、2種以上の遷移金属を含むリチウム含有複合酸化物の各々の元素の、新たな機能を発現するための好ましい酸化状態を開示するとともに、実際にその酸化状態を実現するための具体的手法および得られる新たな機能を詳細に開示する。

【0021】加えて、本発明者らは、前記リチウム含有複合酸化物を母材として用い、これに異種元素を固溶させることで、さまざまな付加機能をさらに加え得ることも見出した。例えば、アルミニウムをドーピングすることで結晶粒子の耐熱性を向上させたり、電位を少し上げたり、充放電カーブの形状をフラットにしたりすることが可能である。コバルトをドーピングすることで分極特性を改良することが可能である。また、マグネシウムをドーピングすることで前記結晶粒子の電子伝導性を上げることができ。さらに、前記異種元素の種類を変えることによ

り、高温での前記結晶粒子の表面と電解液との反応によるガス発生量を少なくしたり、逆に多くしたりすることも可能である。

【0022】以下においては、これらの第3元素としてコバルト、アルミニウムまたはマグネシウムに代表させて本発明を説明することがあるが、他の元素に関してもニッケルとマンガンの酸化状態を制御したリチウム含有複合酸化物を母材として用いて新たな機能を発揮させることが重要である。したがって、当業者であれば、本発明の効果を損なわない範囲で、種々の添加元素を用いて他の機能を付加することは容易に推測、実施できる。

【0023】(1) 本発明の正極活物質の組成、結晶構造および電気化学特性

本発明の正極活物質は層構造を有し、六方晶系として粉末X線回折ピークの帰属を行うことができる。現在、リチウム二次電池用として最も広く使用されている LiCoO_2 はリチウム金属に対して4.3V充電で140~145mAh/gの電気容量を持っている。負極に炭素材料を使用した電池も、ほぼこれと同等の利用率を発揮するように設計されている。したがって、前記電位領域で同等以上の容量が確保できない電池は、実情に沿わずに市場では魅力に欠ける。

【0024】ニッケルおよびマンガンを含むリチウム含有複合酸化物として、Qiming Zhong, J.R. Dahnらは、J. Electrochem. Soc., 144(1), 205-213, 1997のなかで、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ などのスピネル構造を有する酸化物を報告している。本明細書において論じているように、スピネル構造のMnとNiを含む複合酸化物の充放電領域は4.1Vまたは4.7Vにあり、4.7Vに充放電領域を有する複合酸化物は逆に高電位過ぎて使いにくい。さらに、容量も120mAh/gと小さい。これらの理由から、スピネル構造を持つ複合酸化物は高容量を志向するリチウム二次電池用正極活物質としては好ましくない。

【0025】この観点から、従来の LiCoO_2 と同様な層構造を持つリチウム含有複合酸化物が高容量の正極活物質としての可能性を有しており好ましい。したがって、本発明に係る正極活物質は、3.3~4.6Vの領域にリチウム金属基準の作動電位を有し、1g当たり150mAh以上の充放電容量を示すものを前提とする。ここで、図1に本発明の $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ の粉末X線回折パターンを示す。層構造を有する六方晶系でミラー指数を帰属させると、ほぼすべてのピークを強度に関して矛盾無く解析できることから、本発明の正極活物質が層構造を有することがわかる。

【0026】つぎに、得られた正極活物質の電気化学特性を、コイン型電池を作製することにより評価した。コイン型電池は以下の手順で作製した。正極活物質、導電材であるアセチレンブラック、結着剤であるポリフッ化ビニリデン樹脂（以下、「PVDF」という。）を8

0:10:10の重量比で混合し、シート状成形物を得た。そしてこの成形物を円盤状に打ち抜き、真空中で80℃の温度で約15時間乾燥させ、正極を得た。また、シート状に成形されたリチウム金属を円盤状に打ち抜いて負極とした。セパレータとしてはポリエチレンの微多孔膜を用い、電解液は、EC（エチレンカーボネート）とEMC（エチルメチルカーボネート）の1:3（体積比）の混合溶媒に、1モルの LiPF_6 を溶解して調製した。そして、これらを用いて常法により、2016サイズ（径が20ミリ、厚み1.6ミリ）のコイン型電池を作製した。

【0027】作製したコイン型電池を用い、10時間率相当の定電流値で2.5~4.6Vの間で充放電を行った。約180mAh/gの充放電容量を得ることができ、かつ、4V級の放電電圧が得られることがわかった。図2にこのコイン型電池の充放電カーブを示した。図2より明らかなように、充放電による分極の程度が極めて小さい。また、放電カーブは、前述したニッケルおよびマンガンを含みスピネル型構造を有する正極活物質とは異なり、一段でほとんどフラットな形状を示した。また、放電電位は4V級の非水電解質二次電池用極活物質として適した電位を有した。

【0028】このような充放電カーブの形状は、比較的勾配のある傾斜したカーブを描く LiNiO_2 や、3V級の LiMnO_2 とは明らかに異なる。また、電位および放電形状の面から LiCoO_2 とも異なることがわかる。このことから、得られる正極活物質が新たな材料であり、リチウム金属基準の作動電位が3.3~4.6Vの領域で、1g当たり150mAh以上の充放電容量を示すことを前提とする高容量志向の正極活物質として非常に好ましいことがわかる。

【0029】正極活物質の充放電反応に伴う反応メカニズムの解析を目的として、その結晶構造の変化を調べた。実験は前述のコイン型電池を作製して行った。充放電の各途中点で充放電を中断し、コイン型電池を分解して正極活物質の結晶構造変化をX線回折装置を用いて解析した。コイン型電池を分解して取り出した正極は、導電剤であるアセチレンブラックや結着剤であるPVDFも含んでいた。なお、解析は、測定中の分解や水分の影響を最小限にするために、ポリエチレン製の袋に入れて行った。充放電にともなう結晶格子の体積変化をX線回折から得られる格子定数を用いて計算した。その結果、充電に伴って体積が減少することがわかった。a軸およびc軸は充電によってそれぞれ減少および増加し、体積は減少していく。放電状態で104立方オングストロームの格子体積から一次直線的に101立方オングストローム（充電容量180mAh/g）まで単純に減少した。

【0030】このような現象は正極活物質として大きな価値がある。現在、リチウム二次電池を主とする電池系

においては、正極活物質として LiCoO_2 を用い負極活物質としてグラファイトを用いる。正極の LiCoO_2 の格子体積は酸化(充電)に伴って増加する。グラファイトも Li イオンを層間に挿入することで膨張する。したがって、この電池系は、充電に伴って正極および負極ともに膨張する。この膨張は電池においては不都合であり、具体的には膨張でセパレータが押しつぶされたり、場合によっては内部短絡の原因になったりする。また、このような膨張を考慮してあらかじめ充填容量を減らしておくことなどが必要な場合もある。さらに、薄型電池は電池自身が膨張してしまい、薄型のメリットが低減しかねない。

【0031】これに対し、上述のように酸化によって格子体積が減少する活物質を用いることができれば、負極の膨張をある程度吸収することが可能となり、電池全体としての膨張による不都合を解決できることとなる。したがって、 LiCoO_2 のように充電で膨張する正極活物質とは全く正反対に、充電によっても体積が一定または減少する本発明の正極活物質は、グラファイトなどの充電により膨張する材料を負極に用いる場合に特に価値がある。

【0032】ここで、本発明の正極材料の充放電挙動の特異性を補足説明する。層構造を有する LiCoO_2 、 LiNiO_2 および LiMnO_2 の電位は、それぞれ4V、3.7Vおよび3Vである。したがって、4Vクラスの層構造を有する活物質を調製しようとする場合は、通常はCoとNiを組み合わせたり、これらの元素の電位的な特徴を残したまま微量の第3の元素を結晶構造の安定化のために添加する試みがなされている。米国特許第5264201号公報には、式： $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{M}_z\text{O}_2$ (式中、 $0.8 \leq x \leq 1.0$ 、 $y \leq 0.2$ 、ただしMがCoの場合は $y < 0.5$)の組成を有する活物質が開示されている。添加元素Mとしては、Co、Fe、Ti、Mn、CrおよびVが開示されている。

【0033】この従来技術からもわかるように、Niを基準にして多くの添加元素Mが示され、その添加量は微量である。したがって、Niの電位的な特徴を生かしつつ添加元素を加え、添加元素の組合せによって電位を制御することについては開示も示唆もされていない。Coの添加量が多いことのみが記述されているが、Coが高い電位を有すること、およびCoの電位がNiの電位にほぼ等しいことが従来から良く知られているため、このような組み合わせが検討されているものと考えられる。

【0034】さらに、例えば特開平4-267053号公報には、式： $\text{Li}_x\text{M}_y\text{N}_z\text{O}_2$ (MはFe、CoまたはNi、NはTi、V、CrまたはMn)の組成を有する活物質が開示されており、M元素で4Vの電圧を実現し、N元素で構造の安定化を図ることが記載されている。また、特開平10-69910号公報においては、共沈合成法で合成された式： $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_x\text{M}_y\text{O}_2$

(式中、MはCo、Al、Mg、Fe、MgまたはMn、 $0 < x \leq 0.5$ 、 $0 \leq y \leq 0.2$ 、 $x = x_1 + x_2$ 、 $0.9 \leq y \leq 1.3$)で示される活物質が提案されている。前記公報には、MがMnの場合は本来放電容量が小さく、 x_2 が0.5を超えると、高容量を目的とするリチウム二次電池の正極活物質としての本来の機能を失うと記載されている。最もMn比率が大きい場合としては、 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ が例示されている。

【0035】このような先行技術の思想は、本発明の思想とは明らかに異なる。本発明では、ニッケルおよびマンガン元素を含むリチウム含有複合酸化物に関して、結晶構造、ニッケルおよびマンガンの組成、ならびにさらにそれらの酸化状態を厳密に制御することで新たな機能を出現させるもので、前述の従来技術とは思想が全く異なるものである。

【0036】(2) 本発明のリチウム含有複合酸化物中におけるニッケルおよびマンガン元素の酸化状態(価数)組成の観点からは、本発明のリチウム含有複合酸化物はニッケル元素とマンガン元素を同時に含むものでなければならない。その比率はニッケルとマンガンの原子比が1:1のときが好ましい。しかし、その組成よりも重要なのがそれぞれの元素の酸化状態である。本発明の最大の効果はこのニッケルおよびマンガンの酸化状態を同時に制御することである。本発明の正極活物質の合成時に、ニッケルの価数を2価とし、マンガンの価数を4価とすることで、後述するような効果を得ることができる。

【0037】Qiming Zhong, J.R. Dahnらは、J. Electrochem. Soc., 144(1), 205-213, 1997のなかで、 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_2$ のスピンネル構造を有する酸化物の酸化状態が、 $\text{Li}^+\text{Ni}^{2+}\text{Mn}^{4+}\text{O}_2$ で表されることを報告している。さらに、彼らはこの材料の充放電カーブにおいて、4.1Vの平坦部は Mn^{4+} と Mn^{3+} の酸化還元に対応し、4.7Vの平坦部が Ni^{2+} と Ni^{3+} の酸化還元に対応すると報告している。当該論文における酸化物はすべてスピンネル構造を有し、MnとNiを含む場合は、充放電領域が4.7Vと高電位である。

【0038】前述したように、本発明は層構造で放電電位も4.6V以下の領域であり、さらに容量も150mAh/g以上を志向しているもので、論文で示されたスピンネル構造のものとはまったく異なる。 LiCoO_2 や LiNiO_2 のような層構造を有する酸化物に関しては、E. RossenおよびJ.R. Dahnらは、Solid State Ionics, 57(3-4), 311-18, 1992のなかで、 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Ni}_{1-x-y}\text{O}_2$ の Mn^{3+} の存在を報告し、さらに、 Mn^{3+} の増加に伴って容量が低下することを報告している。また、B. J. NeudeckerおよびJ. B. Batesらは、J. Electrochem. Soc., 145(12) 1998のなかで、 $\text{Li}_x(\text{Mn}_y\text{Ni}_{1-y})_{1-x}\text{O}_2$ においてXPS測定から Mn^{3+} および Mn^{4+} とNi

Ni^{2+} の存在を報告している。しかし、 Ni^{2+} は結晶粒子の表面に存在し、結晶粒子の内部には Ni^{2+} があると記載されている。

【0039】このように、上記論文には、マンガンおよびニッケルの価数に関する記述があるものの、単に従来の正極活物質を解析した結果を論じているに過ぎない。また、前者では高容量の材料には Mn^{4+} の存在はむしろ容量低下の要因であると記載されており、本発明とは矛盾する。また、後者においても Ni^{2+} は結晶粒子の表面に存在しているだけで内部には Ni^{2+} が存在すると記載されており、これも結晶粒子の内部まで Ni^{2+} が存在し得る本発明の正極活物質と異なる。さらに、これら論文においては、本発明の効果については一切開示されていない。将来的にニッケルおよびマンガンの価数を同時に制御し、新たな機能を発現させる旨の示唆も無い。したがって、本発明の正極活物質は、上記従来技術に係る正極活物質とは、技術的思想、構成および効果において異なるものである。

【0040】本発明の正極活物質におけるニッケルおよびマンガンの酸化状態を解析した結果の一例を以下に示す。ここでは、前述した $LiNi_{1/2}Mn_{1/2}O_2$ および $LiNi_{1/2}Mn_{1/2}Co_{1/2}O_2$ を解析した。また、比較のためにMnを含まない $LiNi_{1/2}Co_{1/2}O_2$ も同様に解析した。なお、本発明の正極活物質の合成方法は後述する。正極活物質におけるニッケルおよびマンガンの酸化状態を測定するため、X線吸収端近傍の構造測定 (X-ray absorption near-K-edge structures, XANES) を行った。実験に用いた設備およびその他の条件を以下に簡単に示す。

【0041】

実験施設 : Spring-8
ビームライン : BL16B2
測定温度 : 室温
測定エネルギー範囲 : Mn-K殻、Co-K殻、Ni-K殻付近
分光結晶 : Si(111)
ビームサイズ : 1mm×2mm

【0042】酸化数を決定するために比較サンプルを用いて検量線を作成した。2+、3+および4+の価数のマンガンを含む基準サンプルとして、それぞれ MnO 、 Mn_2O_3 および Li_2MnO_4 を用いた。同様に2+、3+および4+の価数を有するニッケルを含む基準サンプルとして、それぞれ NiO 、 $LiNiO_2$ および Ni_2O_3 を用いた。また、参考のために、2+および3+の価数のコバルトを含む基準サンプルとして、それぞれ CoO および $LiCoO_2$ を用いた。解析では、ニッケル、マンガンおよびコバルトのK吸収端の吸収極大を求めることで数値化を行った。

【0043】図3、図4および図5にそれぞれマンガン、ニッケルおよびコバルトの酸化状態を図示した。図3はマンガンの場合の酸化状態を示しており、縦軸はマ

ンガンのK吸収端の吸収極大から求めたエネルギー値を示している。図3より、2価、3価および4価のマンガンを含む正極活物質の測定点は、ほぼ直線で結べることがわかる。この検量線をもとに、 $LiNi_{1/2}Mn_{1/2}O_2$ と $LiNi_{1/2}Mn_{1/2}Co_{1/2}O_2$ の測定値を乗せると、それぞれ図中に示した△および◇に相当する。このことから、 $LiNi_{1/2}Mn_{1/2}O_2$ および $LiNi_{1/2}Mn_{1/2}Co_{1/2}O_2$ 中のマンガン元素の酸化状態は、数値で表現すると3.5~4.0価の間にあり、化学原則から判断すると個々のマンガン元素はほぼ4価であると判断できる。

【0044】ニッケルの酸化状態を図4に示した。同様にニッケルのK吸収端の吸収極大から求めたエネルギー値から、2価、3価および4価のニッケルを含む正極活物質の測定点はほぼ直線で結ぶことができ、この検量線上に $LiNi_{1/2}Mn_{1/2}O_2$ と $LiNi_{1/2}Mn_{1/2}Co_{1/2}O_2$ の測定値を乗せると図中の△および◇に相当する。したがって、これらの正極活物質中のニッケルの酸化状態を数値で表現すると2.0~2.5価の間にあり、化学原則から判断すると個々のニッケル元素はほぼ2価であると判断できる。なお、参考のために $LiNi_{1/2}Co_{1/2}O_2$ の解析結果を図中に示した。この場合、図よりニッケルは3価であると判断される。

【0045】図5にコバルトの酸化状態を示した。 $LiNi_{1/2}Mn_{1/2}Co_{1/2}O_2$ のコバルト元素の酸化状態は3価である(◇)。また、比較の $LiNi_{1/2}Co_{1/2}O_2$ についてもコバルトの酸化状態は3価であると判断できる(○)。以上のことから、本発明の $LiNi_{1/2}Mn_{1/2}O_2$ および $LiNi_{1/2}Mn_{1/2}Co_{1/2}O_2$ に関して、マンガンおよびニッケル元素はそれぞれほぼ4価および2価であり、このことで全体の酸化数も満足する。また、コバルト元素に関しては3価である。

【0046】つぎに、本発明の正極活物質が奏する効果を説明する。本発明の正極活物質に含まれるニッケルおよびマンガンは2価および4価であることはすでに示したが、このことが特に以下2点のような効果を発揮する。第1点は、本発明の正極活物質は、サイクル寿命、特に高温下でのサイクル寿命が長く優れるという効果である。また、第2点は、保存特性に優れるという効果である。これらの効果の具体的な度合いに関しては、後述する実施例で示すが、そのメカニズムは以下のように考えられる。

【0047】従来技術においては、層構造を有する正極活物質に関する記載はないが、スピネル構造を有する正極活物質に関する記載がある。4Vの電位を発揮し、スピネル型構造を有し、かつマンガンを含む複合酸化物を正極活物質として用いる場合、特開2001-202959号公報などに記載されているように、サイクル寿命の低下や高温保存劣化が大きな問題がある。

【0048】具体的には、「リチウムマンガン複合酸化

10

20

30

40

50

物は、純粋にマンガンのみで合成した材料を正極活物質としてリチウムイオン二次電池を作製した場合には、サイクル特性が悪く、高温環境下で使用されたり保存された場合に比較的電池性能を損ない易いという欠点を有していた。このような欠点を解決するためにマンガンの一部をクロムやニッケル、コバルトなどの金属元素に置き換える方法が提案され、これにより結晶構造の安定性が向上し、サイクル特性や高温保持特性が改善されることが判明した。」と記載されている。

【0049】このようにマンガンを含みかつスピネル構造を有する正極活物質には、サイクル寿命および高温保存特性を改良し、結晶構造を強固にすることを目的として添加元素を加えている。また、特開2000-77071号公報においては、マンガンを含む材料の劣化は、マンガ元素の溶出に要因があると考察されている。当該先行技術は、単に改良した手法で混合物を得る点に特徴があり、本発明とは思想が異なるが参考のために記載する。特開2000-77071号公報において、スピネル構造を持つマンガ酸化物に、所定の比表面積がD50粒径のリチウムニッケル複合酸化物を混合することを提案している。このことにより、リチウムニッケル複合酸化物が水素イオンを捕捉しマンガンの溶出を抑制する。このときの反応としては、例えば水素イオンを取り込む代わりに Li^+ イオンを放出する機構が推定されている。

【0050】また、リチウムニッケル複合酸化物が、リチウムマンガ複合酸化物と電解液と水の三者間の反応に対する、何らかの触媒毒的な働きをしている可能性もあることも記載されている。いずれにしても、これらの記載はいずれもスピネル構造を持つマンガ含有複合酸化物に関するものであり、本発明の層構造を持つ正極活物質に関する記載はない。さらに、上述のように、複合酸化物中のマンガおよびニッケルの酸化状態を制御して改良を図るという思想については開示も示唆もない。層構造に関するものに関しても、マンガンの溶出に起因するサイクル寿命の低下に対して改善を図る技術についても見当たらない。

【0051】本発明の層構造を有する正極活物質はマンガおよびニッケルを含有するが、マンガンの溶出量がきわめて小さい。したがって、マンガンの溶出を抑えることでサイクル寿命および保存性の改良に効果がある。マンガ元素は一般的に2価の価数を有して電解液中に溶出する。また、3価のマンガは不均化反応を起こして、4価のマンガと2価のマンガとなり、2価のマンガが電解液中に溶出する。このことから、本発明者らは、マンガンの酸化状態を4価にすることができれば、マンガンの溶出を抑えることができるであろうという点に着目し、本発明を完成するに至った。

【0052】本発明の正極活物質におけるマンガは、前述のX線吸収端近傍の構造測定(X-ray absorption n

ear-K-edge structures, XANES) で詳細に解析した結果から、4価であることが証明される。このように、マンガンの価数を4価に制御することにより、電解液中に水分が混入し多少のプロトンが生成されたとしても、マンガが溶出することを大幅に抑制することが可能である。

【0053】ここで、マンガンの溶出がサイクル寿命の低下および保存特性の低下に悪影響を及ぼすメカニズムを簡単に説明する。正極からマンガニオンが溶出して負極上達すると、マンガおよびリチウムを含む有機物が堆積して被膜を生成することがわかった。電解質として LiPF_6 を用いた場合には、この膜からリン元素も検出された。また、膜の組成分析の結果、マンガ元素1個に対して約40個のリチウム元素が含まれることがわかった。負極中にインターカレートされていたリチウム元素が吐き出され、前記膜中に取り込まれたものと考えられる。

【0054】このことから、微量のマンガが溶出しても、その約40倍の量のリチウムイオンが不活性になり、これにより顕著な容量劣化が起こるものと考えられる。さらに、前記膜は充放電にともなうリチウムイオンの移動を妨げるため、得られる電池の放電特性を著しく劣化させることも容易に推察される。また、マンガニオンの溶出の速度は高温下で上昇するため、マンガ溶出抑制の改良効果は、高温におけるサイクル寿命および保存性に顕著に影響する。これがサイクル寿命を低下させる原因であると考えられる。

【0055】一方、マンガンの価数を4価に制御しておくだけでは、充分な充放電容量の確保は困難であると予想される。しかし、本発明においては、ニッケルの価数を2価に制御することによって、2価のニッケルから4価のニッケルへの2電子の移動に基づく充放電が可能となり、充分な充放電容量を確保できる。なお、ニッケルの価数を2価に制御するためにはマンガンの存在が必要不可欠である。層構造の酸化物中で、ニッケル元素とマンガ元素は相互に電子をやりとりできる電子状態にあることが予想され、マンガ元素からニッケル元素に電子が移動することによって相互に安定な形となる。このため、 Ni^{2+} および Mn^{2+} ではなく Ni^{4+} および Mn^{4+} になる。この現象はCoでは起こらず、 LiNiCoO_2 の場合は、 Ni^{2+} および Co^{3+} のままである。したがって、 Ni^{2+} を得るためにはマンガ元素が不可欠である。なお、比較のために $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ の測定結果を図4中に示したが、これに含まれるニッケルは3価であることがわかった。

【0056】以上をまとめると、 LiNiO_2 の電位形状および安全性、 LiMnO_2 の3Vという低電位の解消、マンガニオンの溶出、ならびにスピネル構造では困難な4V級で150mAh/g以上の高容量の確保などの課題をすべて解決するためには、少なくともニッケ

ルとマンガンと同時に含み、層構造で、それぞれの価数がほぼ2価および4価に制御された正極活物質を得ることが重要である。なお、リチウム金属基準で2.5～3.5Vの領域では前述と同様に測定評価した結果、ニッケルおよびマンガンの価数はそれぞれ2価および4価であった。

【0057】(3) 本発明の正極活物質の製造方法
つぎに、本発明の正極活物質の代表的な作成方法を具体的に説明する。ただし、本発明は以下の方法に限定されるものではなく、上述のように、組成、構造、ニッケルおよびマンガンの価数を制御することによって本発明の効果を損なわない範囲であれば、当業者によって種々の方法を採用することができる。本発明の正極活物質においては、ニッケル原子とマンガン原子とが近接するとともに、両者に対して酸素原子およびリチウム原子が適切な位置関係で存在することにより、ニッケルおよびマンガンの価数の制御が行われているものと考えられる。

【0058】そこで、本発明者らは、正極活物質の前駆体を合成するために、ナノオーダーで構成元素の混合を制御し得るメカニカルアロイ法を用いた。この方法であれば、混合の度合いを、回転数、時間およびボール径などの種々のパラメータを用いて変化させることが可能である。具体的に用いる装置としては、例えば株式会社セイシン企業製の遊星ボールミルPM-1200などがあげられる。この装置は、公転するテーブル上に3個のポットを乗せ、歯車を利用して同時に公転と自転とをさせることで、ポット内のボールに高い遠心力を作用させることができるものである。

【0059】例えば、NiOなどのニッケルを含む酸化物、MnOなどのマンガンを含む酸化物、および水酸化リチウムを所定の比率で混合して、ボールミルのポットに投入する。このとき、これらを、リチウム、ニッケルおよびマンガンの原子比が $Li/(Ni \text{ および } Mn \text{ などの遷移金属}) = 1$ を満たすように混合するのが理想的である。しかし、焼成温度および粒子形状の制御のために、各々の量を若干増やしたり減らしたりすることもできる。例えば、焼成温度が高いときや、焼成後の一次粒子の粒径を大きくしたいときには、多少多めのリチウムを混合する。この場合、約3%程度リチウムの量を増大させるか減少させるのが好ましい。

【0060】また、1/2インチのアルミナ製ボールを用い、水を同時に投入して湿式のメカニカルアロイ法を用いた。各ポットの容積は400mlであり、各ポットに15個のボールを入れ、公転回転数を200rpm、公自転比を1.25とする。前記ボールミルを24時間回転させることでリチウム含有複合酸化物を合成した。ポットの雰囲気はアルゴン雰囲気下で封入することで不活性雰囲気とした。得られたリチウム含有複合酸化物を、ろ過、乾燥した。なお、合成の条件は限定されるものではなく、所望する正極活物質に応じて回転数、時間

およびボール径などを決定することができる。また、種々の条件で得られた正極活物質の性能などは、焼成後のX線による構造解析だけでは不十分であり、特に本発明においては、XANESなどを用いた価数制御の可否を確認することが必要である。

【0061】つぎに、好ましい焼成条件に関して説明する。焼成の雰囲気は酸化雰囲気であればよい。ここでは、通常の大気雰囲気で検討した。前述のメカニカルアロイ法により得られたリチウム含有複合酸化物を、一気に1000℃まで昇温し、その温度で混合物を10時間焼成した。逆に、焼成が終了した後に温度を下げるときは、一度700℃で5時間アニールした後、除冷した。酸化物を焼成する場合、1000℃を超えると酸素が欠損しやすくなることが考えられる。この酸素の欠損を防ぐ目的で、焼成終了後に欠損した酸素を戻すために700℃のアニール工程を導入した。このとき、酸素を吹き込むことなどによりアニールの効果を増大させることができる。

【0062】(4) 本発明の正極活物質の粒子形状
このようにして得られたリチウム含有ニッケルマンガン複合酸化物からなる本発明の正極活物質のSEM(走査型電子顕微鏡)写真の一例を図6に示した。図6の

(a)は倍率1000倍の写真で、図6の(b)は倍率30000倍の写真である。この図から明らかなように、得られた種々の正極活物質は0.1～2μmの粒径を有する1次結晶粒子と2～20μmの粒径を有する2次粒子から成り立っている。なお、ここではニッケルとマンガンを中心に記述したが、上記正極活物質にコバルトなどの添加元素を加えることで粒子の表面状態などは多少の変化はあるが、本発明の効果が損なわれることはなく、また、1次粒子および2次粒子の粒径は上記記範囲にあることが好ましい。

【0063】(5) 本発明の正極活物質の格子定数
ニッケルおよびマンガンを含む本発明の正極活物質を上記(3)に示した製造方法によって作製し、X線回折から結晶構造と格子定数を求めた。結晶構造は層構造を有し、六方晶で帰属したときのa軸およびc軸を、それぞれ図7および図8に示した。組成により若干の格子定数の変化が見られたが、これらの充放電特性およびサイクル寿命などの特性は、前述した本発明の正極活物質と同等であった。図7および8に示される結果から格子定数のバラツキ(σ値)が算出される。その値を図中のσ値で示した。図7および8の結果、シックスσ値、および従来からの我々のデータから、格子定数aの範囲は2.80～2.95であるのが好ましく、また、格子定数cの範囲は13.8～14.4であるのが好ましいと考えられる。

【0064】(6) 本発明の正極活物質の特性
本発明者らが研究を進めるなか、様々な要因でニッケルおよびマンガンの組成比が微妙にずれることがあった。

これらのずれと、ずれた組成を有する正極活物質を用いた電池の特性とを照らし合わせると、ニッケルおよびマンガンの比率が同一に近い正極活物質ほど良い特性を示した。また、そのずれの範囲は10%程度であると許容できた。なお、本発明においては、実質的にニッケルとマンガンが同比率で固溶した酸化物が新たな機能を発現することが明らかとなったが、かかる酸化物に新たな異種元素（添加元素またはドーパント）を添加することによって付加価値が得られることは容易に予測可能である。

【0065】したがって、本発明の正極活物質は2種の遷移金属を実質的に同比率で含んでいることが重要で、前記酸化物からなる結晶粒子の大部分が前記結晶構造およびその機能を損なわない範囲であれば、その他に新たな異種元素が含まれていてもよい。特に、前記結晶粒子は粒状であるため、その表面近傍にそのような添加元素を含めるのが实际的である。このような添加元素による付加機能を有する正極活物質もすべて本発明に含まれる。

【0066】かかる異種元素としては、例えばコバルト、アルミニウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、イットリウムおよびイッテルビウムなどがあげられる。コバルトをドーブすることで正極活物質の分極が低減する。また、アルミニウムをドーブすることで正極活物質の電位が多少増加すると同時に熱的な安定性が向上する。この場合、前述したメカニカルアロイ法で得られたニッケル、マンガンおよびリチウムを含む化合物を焼成するが、この焼成時に適量の水酸化コバルト、水酸化アルミニウムなどの元素源を混合する。これにより、コバルトやアルミニウムは共晶した酸化物粒子の内部まで全体にわたって均一にドーブされることはなく、表面近傍のみにドーブされたアルミニウムの濃度が高くなる。このことは、粒子の特性X線分析などで確認することができる。

【0067】したがって、ドーブによると正極活物質を構成する結晶粒子の母体はニッケルマンガンの効果を保ち、結晶粒子の表面の状態だけが変わることににより上述した効果を付加することができる。コバルトの場合は、内部にまで均一に浸透していても本発明の効果が阻害されることはなく、コバルトの分極低減効果が得られた。コバルトまたはアルミニウムは結晶格子中で3価の状態であることが確認された。なお、図3および図4の $\text{LiNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Co}_x\text{O}_2$ のXANESの測定結果から、コバルトは3価であることがわかる。

【0068】なお、アルミニウムの添加量が増加するにともなってニッケルマンガンの効果が減少してくるので、表面に多少偏在させる方が効果的である。ストロンチウムおよびイットリウムなども耐熱性を向上させる効果を付与することができる。また、マグネシウムを添加することで正極活物質の電子伝導性を約1~2桁向上さ

せることができる。この場合も、メカニカルアロイ法で得られた化合物に水酸化マグネシウムを混合して焼成すればよい。焼成も前述した方法で行えばよい。こうして得られた正極活物質を電池に用いる場合、電子伝導性が極めて高いので導電剤の量を減らして容量アップなどを実現することができる。これらの異種元素の添加量は、前記2種の遷移金属（ニッケルおよびマンガン）の合計の0.05~20原子%の範囲であるのが有効である。0.05原子%未満では十分な効果が得られず、20原子%を超えると容量が低下するという不具合が生じるからである。

【0069】(7) 非水電解質二次電池

以下、本発明の正極活物質を用いた非水電解質（リチウム）二次電池を作製する場合に使用可能な他の構成材料に関して述べる。本発明における正極を作製するために用いる正極合剤中の導電剤は、構成された電池において、化学変化を起こさない電子伝導性材料であれば特に制限はない。例えば、天然黒鉛（鱗片状黒鉛など）および人造黒鉛などのグラファイト類、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファーマスブラック、ランプブラック、サーマルブラックなどのカーボンブラック類、炭素繊維および金属繊維などの導電性繊維類、フッ化カーボン、銅、ニッケル、アルミニウムおよび銀などの金属粉末類、酸化亜鉛、チタン酸カリウムなどの導電性ウイスキー類、酸化チタンなどの導電性金属酸化物、ならびにポリフェニレン誘導体などの有機導電性材料などをあげることができる。

【0070】これらは、それぞれ単独で、または本発明の効果を損なわない範囲で任意に混合して用いることができる。また、これらのなかでも、人造黒鉛、アセチレンブラック、ニッケル粉末が特に好ましい。導電剤の添加量は、特に限定されないが、1~50重量%が好ましく、特に1~30重量%が好ましい。カーボンやグラファイトでは、2~15重量%が特に好ましい。

【0071】本発明における正極合剤中の好ましい結着剤は、分解温度が300℃以上のポリマーである。例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロエチレン共重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体（FEP）、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（PFA）、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-クロロトリフルオロエチレン共重合体、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体（ETFE樹脂）、ポリクロロトリフルオロエチレン（PCTFE）、フッ化ビニリデン-ペンタフルオロプロピレン共重合体、プロピレン-テトラフルオロエチレン共重合体、エチレン-クロロトリフルオロエチレン共重合体（ECTFE）、フッ化ビニリデン-ヘキ

10

20

30

40

50

サフルオロプロピレンーテトラフルオロエチレン共重合体およびフッ化ビニリデンーパーフルオロメチルビニルエーテルーテトラフルオロエチレン共重合体などをあげることができる。これらは、それぞれ単独で、または本発明の効果を損なわない範囲で任意に混合して用いることができる。

【0072】特に、このなかで最も好ましいのはポリフッ化ビニリデン (PVDF) およびポリテトラフルオロエチレン (PTFE) である。正極の集電体としては、構成された電池において化学変化を起こさない電子伝導体であれば特に制限はない。集電体を構成する材料としては、例えばステンレス鋼、ニッケル、アルミニウム、チタン、種々の合金および炭素などの他、アルミニウムやステンレス鋼の表面にカーボン、ニッケル、チタンあるいは銀を処理させた複合体なども用いることができる。

【0073】特に、アルミニウムあるいはアルミニウム合金が好ましい。これらの材料の表面を酸化しておくこともできる。また、表面処理により集電体表面に凹凸を付けてもよい。形状としては、電池の分野において採用されているものであってよく、例えば箔、フィルム、シート、ネット、パンチされたもの、ラス体、多孔質体、発泡体、繊維群および不織布などがあげられる。厚さは、特に限定されないが、1~500 μm のものが好ましく用いられる。

【0074】本発明で用いられる負極材料としては、リチウム、リチウム合金、合金、金属間化合物、炭素、有機化合物、無機化合物、金属錯体および有機高分子化合物など、リチウムイオンを吸蔵・放出できる化合物であればよい。これらはそれぞれ単独で、または本発明の効果を損なわない範囲で任意に組み合わせて用いることができる。

【0075】リチウム合金としては、Li-Al系合金、Li-Al-Mn系合金、Li-Al-Mg系合金、Li-Al-Sn系合金、Li-Al-In系合金、Li-Al-Cd系合金、Li-Al-Te系合金、Li-Ga系合金、Li-Cd系合金、Li-In系合金、Li-Pb系合金、Li-Bi系合金およびLi-Mg系合金などがあげられる。この場合、リチウムの含有量は10重量%以上であることが好ましい。

【0076】合金、金属間化合物としては遷移金属と珪素の化合物や遷移金属とスズの化合物などがあげられ、特にニッケルと珪素の化合物が好ましい。炭素質材料としては、コークス、熱分解炭素類、天然黒鉛、人造黒鉛、メソカーボンマイクロビーズ、黒鉛化メソフェーズ小球体、気相成長炭素、ガラス状炭素類、炭素繊維（ポリアクリロニトリル系、ピッチ系、セルロース系、気相成長炭素系）、不定形炭素および有機物の焼成された炭素などがあげられる。これらはそれぞれ単独で、または本発明の効果を損なわない範囲で任意に組み合わせて用

いてもよい。なかでも、メソフェーズ小球体を黒鉛化したもの、天然黒鉛および人造黒鉛などの黒鉛材料が好ましい。

【0077】なお、炭素質材料には、炭素以外にも、O、B、P、N、S、SiCおよびB₄Cなどの異種化合物を含んでもよい。含有量としては0~10重量%が好ましい。無機化合物としては、例えばスズ化合物および珪素化合物などがあげられ、無機酸化物としては、例えばチタン酸化物、タングステン酸化物、モリブデン酸化物、ニオブ酸化物、バナジウム酸化物および鉄酸化物などがあげられる。また、無機カルコゲナイドとしては、例えば硫化鉄、硫化モリブデンおよび硫化チタンなどがあげられる。

【0078】有機高分子化合物としては、例えばポリチオフェンおよびポリアセチレンなどの高分子化合物があげられ、窒化物としては、例えばコバルト窒化物、銅窒化物、ニッケル窒化物、鉄窒化物およびマンガン窒化物などがあげられる。これらの負極材料は、組み合わせて用いてもよく、例えば炭素と合金の組合せ、または炭素と無機化合物の組合せなどが考えられる。

【0079】本発明で用いられる炭素材料の平均粒径は0.1~60 μm が好ましい。より好ましくは0.5~30 μm である。比表面積は1~10 m^2/g であるのが好ましい。また、結晶構造上は、炭素六角平面の間隔(d002)が3.35~3.40 Åでc軸方向の結晶子の大きさ(LC)が100 Å以上の黒鉛が好ましい。本発明においては、正極活物質にLiが含まれているため、Liを含有しない負極材料（炭素など）を用いることができる。また、そのようなLiを含有しない負極材に、少量（負極材料100重量部に対し、0.01~10重量部程度）のLiを含有させておくと、一部のLiが電解質などと反応したりして不活性となっても、上記負極材料に含有させたLiで補充することができるので好ましい。

【0080】上記のように、負極材料にLiを含有させるには、例えば、負極材料を圧着した集電体上加熱・溶融したリチウム金属を塗布して負極材にLiを含浸させたり、あるいは予め電極群中に圧着などによりリチウム金属を貼付し、電解液中で電気化学的に負極材料中にLiをドーブさせたりすればよい。負極合剤中の導電剤は、正極合剤中の導電剤と同様に、構成された電池において、化学変化を起こさない電子伝導性材料であれば特に制限はない。また、負極材料に炭素質材料を用いる場合は炭素質材料自体が電子伝導性を有するので導電剤を含有してもしなくてもよい。

【0081】負極合剤中の結着剤としては、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂のいずれであってもよいが、好ましい結着剤は、分解温度が300℃以上のポリマーである。

例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリフッ化ビニリデン

(PVDF)、スチレンブタジエンゴム、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体 (FEP)、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体 (PFA)、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-クロロトリフルオロエチレン共重合体、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体 (ETFE 樹脂)、ポリクロロトリフルオロエチレン (PCTFE)、フッ化ビニリデン-ペンタフルオロプロピレン共重合体、プロピレン-テトラフルオロエチレン共重合体、エチレン-クロロトリフルオロエチレン共重合体 (ECTFE)、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン-テトラフルオロエチレン共重合体およびフッ化ビニリデン-パーフルオロメチルビニルエーテル-テトラフルオロエチレン共重合体などあげることができる。より好ましくは、スチレンブタジエンゴム、ポリフッ化ビニリデンである。なかでも最も好ましいのは、スチレンブタジエンゴムである。

【0082】負極の集電体としては、構成された電池において化学変化を起こさない電子伝導体であれば特に制限はない。集電体を構成する材料としては、例えばステンレス鋼、ニッケル、銅、チタンおよび炭素などの他、銅やステンレス鋼の表面にカーボン、ニッケル、チタンまたは銀で処理したもの、Al-Cd 合金などが用いられる。特に、銅または銅合金が好ましい。これらの材料の表面を酸化してもよい。また、表面処理により集電体表面に凹凸を付けてもよい。

【0083】形状は、上記正極の場合と同様に、例えば箔、フィルム、シート、ネット、パンチされたもの、ラスタ体、多孔質体、発泡体および繊維群の成形体などが用いられる。厚みは、特に限定されないが、1~500 μ m のものが好ましく用いられる。電極合剤には、導電剤や結着剤の他、フィラー、分散剤、イオン導電剤、圧力増強剤およびその他の各種添加剤を用いることができる。フィラーは、構成された電池において、化学変化を起こさない繊維状材料であれば何でも用いることができる。通常、ポリプロピレン、ポリエチレンなどのオレフィン系ポリマー、ガラス、炭素などの繊維が用いられる。フィラーの添加量は特に限定されないが、0~30 重量% が好ましい。

【0084】本発明における正極および負極は、正極活物質または負極材料を含む合剤層の他に、集電体と合剤層の密着性、導電性、サイクル特性および充放電効率の改良などの目的で導入する下塗り層や合剤層の機械的保護や化学的保護の目的で導入する保護層などを有してもよい。この下塗り層や保護層は、結着剤や導電剤粒子、導電性を持たない粒子などを含むことができる。セパレータとしては、大きなイオン透過度を持ち、所定の機械的強度を持ち、絶縁性の微多孔性薄膜が用いられる。また、80℃以上で孔を閉塞し、抵抗をあげる機能を持つ

ことが好ましい。耐有機溶剤性と疎水性からポリプロピレン、ポリエチレンなどの単独又は組み合わせたオレフィン系ポリマーあるいはガラス繊維などからつくられたシートや不織布が用いられる。

【0085】セパレータの孔径は、電極シートより脱離した活物質、結着剤および導電剤などが透過しない範囲であることが望ましく、例えば、0.1~1 μ m であるのが望ましい。セパレータの厚みは、一般的には、10~300 μ m が好ましく用いられる。また、空孔率は、電子やイオンの透過性と素材や膜圧に応じて決定されるが、一般的には30~80%であることが望ましい。また、ガラスや金属酸化物フィルムなどの難燃材、不燃材を用いればより電池の安全性は向上する。

【0086】本発明における非水電解液は、溶媒とその溶媒に溶解したリチウム塩とから構成されている。好ましい溶媒は、エステル単独、または混合したエステルである。なかでも、環状カーボネート、環状カルボン酸エステル、非環状カーボネート、脂肪族カルボン酸エステルなどが好ましい。さらには、環状カーボネートと非環状カーボネートとを含む混合溶媒、環状カルボン酸エステルを含む混合溶媒、環状カルボン酸エステルと環状カーボネートとを含む混合溶媒が好ましい。前記溶媒の具体例、および本発明において用いられるその他の溶媒を以下に例示する。

【0087】非水溶媒に用いるエステルには、例えば、エチレンカーボネート (EC)、プロピレンカーボネート (PC)、ブチレンカーボネート (BC) およびビニレンカーボネート (VC) などの環状カーボネート、ジメチルカーボネート (DMC)、ジエチルカーボネート (DEC)、エチルメチルカーボネート (EMC) およびジプロピルカーボネート (DPC) などの非環状カーボネート、ギ酸メチル (MF)、酢酸メチル (MA)、プロピオン酸メチル (MP) およびプロピオン酸エチル (MA) などの脂肪族カルボン酸エステル、 γ -ブチロラクトン (GBL) などの環状カルボン酸エステルなどがあげられる。

【0088】環状カーボネートとしては EC、PC、VC などが特に好ましく、環状カルボン酸エステルとしては GBL などが特に好ましく、非環状カーボネートとしては DMC、DEC、EMC などが好ましい。また、必要に応じて、脂肪族カルボン酸エステルを含むものも好ましい。脂肪族カルボン酸エステルは溶媒重量全体の30%以下、より好ましくは20%以下の範囲で含むことが好ましい。また、本発明の電解液の溶媒は上記エステルを80%以上含む以外に、公知の非プロトン性有機溶媒を含んでもよい。

【0089】これらの溶媒に溶解するリチウム塩としては、例えば LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiAlCl_4 、 LiSbF_6 、 LiSCN 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 LiAs

10

20

30

40

50

F_6 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、低級脂肪族カルボン酸リチウム、クロロボランリチウム、四フェニルホウ酸リチウム、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)$ などのイミド類をあげることができる。これらは、使用する電解液などに、それぞれ単独で、または本発明の効果を損なわない範囲で任意に組み合わせて使用することができる。なかでも、特に LiPF_6 を含ませることがより好ましい。

【0090】本発明において特に好ましい非水電解液は、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートを少なくとも含み、リチウム塩として LiPF_6 を含む電解液である。また、GBLを主溶媒として含む電解液も好ましく、この場合には、VCなどの添加剤を数%添加し、リチウム塩として LiPF_6 以外の LiBF_4 と $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ の混合塩を用いることが好ましい。

【0091】これら電解液を電池内に添加する量は、特に限定されないが、正極活物質や負極材料の量や電池のサイズによって必要量用いればよい。リチウム塩の非水溶媒に対する溶解量は、特に限定されないが、0.2～2mol/リットルが好ましい。特に、0.5～1.5mol/リットルであるのがより好ましい。この電解液は、通常、多孔性ポリマー、ガラスフィルタ、不織布などのセパレータに含浸または充填させて使用される。

【0092】また、電解液を不燃性にするために、含ハロゲン溶媒、例えば、四塩化炭素、三弗化塩化エチレンを電解液に含ませることができる。また、高温保存に適性をもたせるために電解液に炭酸ガスを含ませることができる。また、液の他に、つぎのような固体電解質も用いることができる。固体電解質としては、無機固体電解質と有機固体電解質に分けられる。

【0093】無機固体電解質には、 Li の窒化物、ハロゲン化物、酸素酸塩などがよく知られている。なかでも、 Li_2SiO_4 、 $\text{Li}_2\text{SiO}_4\text{—LiI—LiOH}$ 、 $x\text{Li}_2\text{PO}_4\text{—}(1-x)\text{Li}_2\text{SiO}_4$ 、 Li_2SiS_3 、 $\text{Li}_2\text{PO}_4\text{—Li}_2\text{S—SiS}_2$ 、硫化リン化合物などが有効である。有機固体電解質では、例えば、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリホスファゼン、ポリアジリジン、ポリエチレンスルフィド、ポリビニルアルコール、ポリフッ化ビニリデン、ポリヘキサフルオロプロピレンなどやこれらの誘導体、混合物、複合体などのポリマー材料が有効である。

【0094】また、有機固体電解質に上記非水電解液を含有させたゲル電解質を用いることもできる。上記有機固体電解質としては、例えば、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリホスファゼン、ポリアジリジン、ポリエチレンスルフィド、ポリビニルアルコール、ポリフッ化ビニリデン、ポリヘキサフルオロ

プロピレンなどやこれらの誘導体、混合物、複合体などの高分子マトリックス材料が有効である。特に、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンの共重合体やポリフッ化ビニリデンとポリエチレンオキシドの混合物が好ましい。

【0095】電池の形状としては、コイン型、ボタン型、シート型、円筒型、扁平型、角型などいずれにも適用できる。電池の形状がコイン型やボタン型のときは、正極活物質や負極材料の合剤は主としてペレットの形状に圧縮されて用いられる。そのペレットの厚みや直径は電池の大きさにより決定すればよい。また、電池の形状がシート型、円筒型、角型のとき、正極活物質または負極材料を含む合剤は、主として集電体の上に塗布（コート）、乾燥、圧縮されて用いられる。塗布方法は、一般的な方法を用いることができる。例えば、リバースロール法、ダイレクトロール法、ブレード法、ナイフ法、エクストルージョン法、カーテン法、グラビア法、バー法、キャストイング法、ディップ法およびスクイズ法などあげることができる。そのなかでもブレード法、ナイフ法およびエクストルージョン法が好ましい。

【0096】塗布は、0.1～100m/分の速度で実施されることが好ましい。この際、合剤の溶液物性、乾燥性に合わせて、上記塗布方法を選定することにより、良好な塗布層の表面状態を得ることができる。集電体への合剤の塗布は、集電体の片面ごとに行ってもよいが、両面同時に行ってもよい。また、塗布層を集電体の両側に設けるのが好ましく、一方の面の塗布層が合剤層を含む複数層から構成されていてもよい。合剤層は、正極活物質または負極材料のようにリチウムイオンの挿入および放出に関わる物質の他に、結着剤や導電材料などを含む。合剤層の他に、活物質を含まない保護層、集電体上に設けられる下塗り層、合剤層間に設けられる中間層などを設けてもよい。これらの活物質を含まない層は、導電性粒子、絶縁性粒子および結着剤などを含むのが好ましい。

【0097】また、塗布方法は連続でも間欠でもストライプでもよい。その塗布層の厚み、長さおよび幅は、電池の大きさにより決められるが、片面の塗布層の厚みは、ドライ後の圧縮された状態で、1～2000 μm が特に好ましい。合剤のペレットまたはシートの乾燥または脱水方法としては、一般に採用されている方法を利用することができる。特に、熱風、真空、赤外線、遠赤外線、電子線および低湿風を、単独あるいは組み合わせて用いることが好ましい。

【0098】温度は80～350 $^{\circ}\text{C}$ の範囲が好ましく、特に100～250 $^{\circ}\text{C}$ の範囲が好ましい。電池全体の含水量は2000ppm以下が好ましく、正極合剤、負極合剤および電解質それぞれの含水量は500ppm以下にすることがサイクル性の点で好ましい。シートのプレス法は、一般に採用されている方法を用いることができ

るが、特に金型プレス法またはカレンダープレス法が好ましい。プレス圧は、特に限定されないが、 $0.2 \sim 3 \text{ t/cm}^2$ が好ましい。カレンダープレス法のプレス速度は、 $0.1 \sim 50 \text{ m/分}$ が好ましい。

【0099】プレス温度は、室温 $\sim 200^\circ\text{C}$ が好ましい。負極シートに対する正極シートの幅の比率は、 $0.9 \sim 1.1$ が好ましい。特に、 $0.95 \sim 1.0$ が好ましい。正極活物質と負極材料の含有量比は、化合物種類や合剤処方により異なるため限定できないが、容量、サイクル性および安全性の観点から当業者であれば最適な値を設定できる。なお、本発明における電極の巻回体は、必ずしも真円筒形である必要はなく、その断面が楕円である長円筒形または長方形などの角柱状の形状であっても構わない。

【0100】ここで、円筒型電池の一例の一部を断面にした正面図を図9に示す。正極板および負極板がセパレータを介して複数回渦巻状に巻回された極板群4が電池ケース1内に収納されている。そして、正極板からは正極リード5が引き出されて封口板2に接続され、負極板からは負極リード6が引き出されて電池ケース1の底部に接続されている。電池ケースやリード板は、耐有機電解液性の電子伝導性をもつ金属や合金を用いることができる。例えば、鉄、ニッケル、チタン、クロム、モリブデン、銅、アルミニウムなどの金属またはそれらの合金が用いられる。特に、電池ケースはステンレス鋼板、Al-Mn合金板を加工したもの、正極リードはアルミニウム、負極リードはニッケルが最も好ましい。また、電池ケースには、軽量化を図るため各種エンジニアリングプラスチックおよびこれと金属の併用したものを用いることも可能である。

【0101】極板群4の上下部にはそれぞれ絶縁リング7が設けられている。そして、電解液を注入し、封口板を用いて電池ケースを密封する。このとき、安全弁を封口板に設けることができる。安全弁の他、従来から知られている種々の安全素子を備えつけてもよい。例えば、過電流防止素子として、ヒューズ、バイメタル、PTC素子などが用いられる。また、安全弁のほかに電池ケースの内圧上昇の対策として、電池ケースに切込を入れる方法、ガスケット亀裂方法、封口板亀裂方法またはリード板との切断方法を利用することができる。また、充電器に過充電や過放電対策を組み込んだ保護回路を具備させるか、あるいは、独立に接続してもよい。

【0102】また、過充電対策として、電池内圧の上昇により電流を遮断する方式を採用することができる。このとき、内圧を上げる化合物を合剤の中あるいは電解質の中に含ませることができる。内圧を上げる化合物としては Li_2CO_3 、 LiHCO_3 、 Na_2CO_3 、 NaHCO_3 、 CaCO_3 および MgCO_3 などの炭酸塩などがあげられる。キャップ、電池ケース、シートおよびリード板の溶接法は、公知の方法（例、直流もしくは交流の電

気溶接、レーザー溶接または超音波溶接など）を用いることができる。また、封口用シール剤は、アスファルトなどの従来から知られている化合物および混合物を用いることができる。

【0103】

【実施例】以下に、実施例に代表させて本発明を説明するが、本発明はこれらのみに限定されるものではない。

《実施例1および比較例1～4》ここでは、図9に示す円筒型電池を作製した。正極板は、以下のように作製した。本発明の正極活物質粉末85重量部に対し、導電剤である炭素粉末10重量部と結着剤であるポリフッ化ビニリデン樹脂5重量部を混合した。得られた混合物を脱水N-メチルピロリジノンに分散させてスラリーを得、このスラリーをアルミニウム箔からなる正極集電体上に塗布し、乾燥および圧延した後、所定の大きさに切断した。

【0104】負極板は、炭素質材料とスチレンブタジエンゴム系結着剤とを重量比100:5の割合で混合してえた混合物を銅箔の両面に塗着して、乾燥、圧延した後、所定の大きさに切断して得た。セパレータとしてはポリエチレン製の微多孔フィルムを用いた。また、有機電解液には、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートの体積比1:1の混合溶媒に、 LiPF_6 を1.5モル/リットル溶解したものを使用した。作製した円筒型電池は直径18mm、高さ650mmであった。

【0105】正極活物質としては、本発明の $\text{Li}[\text{Li}_{0.5}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{O}_2]$ を用いた（実施例1）。この正極活物質をXANESにより解析したところ、前述のようにニッケルは2価、マンガンは4価であることを確認した。また、この正極活物質を用いた円筒型電池を作製し、充放電を繰り返した後に分解した。この電池から取り出された正極活物質を同様にXANESにより元素の価数を測定した。その結果、電圧がリチウム金属基準で2.5～3.5Vの時、ニッケルおよびマンガンのK吸収端の吸収極大値から前述と同様に検量線を得、この検量線から決定したニッケルおよびマンガンの価数が、それぞれ2価および4価であった。

【0106】比較のために、水酸化リチウム、水酸化ニッケル及びオキシ水酸化マンガンの粉末を用いて、実施例1と同様の組成比になるように混合した。焼成以降の工程はすべて実施例1と同様にして行った。得られた材料を用いて円筒型電池を作製した（比較例1）。この材料をXANESで解析したところ、ニッケルおよびマンガンの価数はそれぞれ2価および4価と同定されなかった。

【0107】また、比較のために正極活物質として LiCO_2 を用いて同様の方法で円筒型電池を作製した（比較例2）。さらに、比較例として、特願2000-227858号明細書に示した共沈法と同様の方法で作製し

た $\text{LiNi}_{1/2}\text{Co}_{1/2}\text{O}_2$ を用いて同様に円筒型電池を作製した(比較例3)。このとき、正極活物質の焼成温度は 900°C とした。加えて、比較例としてスピネルリチウムマンガン酸化物を用いて同様の円筒型電池を作製した(比較例4)。 LiMn_2O_4 は、電解二酸化マンガンと炭酸リチウムを所定量の組成比で混合し、得られた混合物を 850°C で焼成して得た。電池の容量は、それぞれの活物質の持つ容量によって異なった。

【0108】これらの電池を 100mA の定電流で、まず 4.2V になるまで充電した後、 100mA の定電流で 2.0V になるまで放電する充放電を行った。この充放電を数サイクル繰り返し、ほぼ電池容量が一定になったところで容量を確認した。容量の確認の条件は以下のとおりである。まず充電は、 4.2V の定電圧充電で最*

*大電流は 1A とした。充電は電流値が 50mA に達したときに終了した。放電は 300mA の定電流放電で 2.5V まで放電した。このとき得られた放電容量を、電池の放電容量とした。充放電の雰囲気は 25°C で行った。この充放電を1サイクルとして 500 サイクルの試験を行った。実施例1、比較例1および2で電池の容量が異なるため、表1にはサイクル寿命試験を行う前に確認した(電池作製直後の)容量を 100 とし、 500 サイクル後の容量を指数で示した。したがって、この値がサイクル劣化率を表す数字となり、数値が大きいほどサイクル寿命が良好である。また、同様の試験を雰囲気 45°C に変更して行った。結果を表1に示した。

【0109】

【表1】

		組 成	20℃ サイクル	40℃ サイクル
実施例 1		$\text{Li}[\text{Li}_{0.5}(\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})_{0.5}]\text{O}_2$	84	81
		2価Ni、4価Mnを確認		
	1	$\text{Li}[\text{Li}_{0.5}(\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})_{0.5}]\text{O}_2$	67	61
		2価Ni、4価Mn確認されず		
	2	LiCoO_2	70	62
比較 例	3	$\text{LiNi}_{1/2}\text{Co}_{1/2}\text{O}_2$	70	63
		2価Ni確認されず		
	4	LiMn_2O_4	71	50

【0110】表1の結果より、本発明の正極活物質を用いた電池がサイクル寿命に優れていることがわかる。したがって、本発明の正極活物質をリチウム二次電池に適用することにより、従来主流である LiCoO_2 を用いた場合よりも優れた電池を提供することができる。

【0111】《実施例2：材料の安定性》充電により LiNiO_2 から Li が抜けると LiNiO_2 は非常に不安定になり、比較的低温で酸素を離して NiO に還元される。このことは、電池の正極活物質として使用する場合に致命的で、発生する酸素が要因で電池の熱暴走、つまり、発火や破裂に導かれることが予想される。このような不都合も、ニッケル：マンガン：コバルトを $1:1:1$ の比率で固溶させた酸化物を用いることで改善できた。さらに、この正極活物※40

※質の表面近傍にアルミニウムをドーブすることにより耐熱性を向上させることができた。

【0112】 $\text{Li}[\text{Li}_{0.5}(\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})_{0.5}]\text{O}_2$ にアルミニウムをドーブした正極活物質を用いて実施例1と同様にして作製した円筒型電池について以下の試験を行った。ニッケル、マンガンの総量に対して、アルミニウムの量を5原子%とした。この電池を 4.8V まで過充電し、その後、電池を分解して正極合剤を取り出した。この正極合剤をそのままDSC(示差走査熱量計)測定にかけた。このとき得られる最も低い温度で観測される発熱ピークを表2に示した。なお、実施例1および比較例2の電池についても同様に測定した。

【0113】

【表2】

	組 成	DSC測定 のピーク
実施例1	$\text{Li}[\text{Li}_{0.5}(\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})_{0.5}]\text{O}_2$	203
実施例2	$\text{Li}[\text{Li}_{0.5}(\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})_{0.5}]\text{O}_2$ アルミニウム5原子%添加	210
比較例2	LiCoO_2	118

【0114】表2より、いずれの場合の発熱温度も、 LiCoO_2 を用いた場合に比較して上昇していることがわかる。このことは、以下のように考えることができ

る。 LiCoO_2 を用いた場合は、過充電によって LiCoO_2 の格子全体が膨張する。これにより結晶構造が不安定となり酸素が放出されやすくなる。この状態で温

度を上昇させることで、この放出された酸素が要因と考えられる発熱反応が観測される。一方、本発明の実施例1の正極活物質では、結晶粒子表面に存在する有機物（電解液）の酸化還元反応、および格子膨張による酸素の放出が抑制されたものと考えられる。

【0115】さらに、アルミニウムを添加した場合にはこの効果が増大し、発熱ピークの温度が大きく上昇して正極活物質の熱的な安定性が飛躍的に向上していることがわかる。アルミニウムの添加量を検討したところ、遷移金属元素の合計の0.05～20原子%の範囲で好ましい結果が得られた。0.05原子%未満では十分な効果が得られず、20原子%を超えると容量が低下するからであった。なお、アルミニウムの価数は3+であると

【0116】《実施例3～5および比較例3～4：正極活物質の電子伝導性》本発明の $\text{Li}[\text{Li}_{1-x}(\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})_x]\text{O}_2$ に異種元素をドーピングすることで付加機能を発現させることができるが、マグネシウムを添加することにより電子伝導性を飛躍的に向上させることができる。このことで正極板中に添加する導電剤の添加量を減らすことが可能で、その分だけ活物質を多く充填することができ、結果として容量アップが可能である。

*

		組 成	導電材添加量 (重量%)	電子伝導率
実 施 例	3	$\text{Li}[\text{Li}_{1-x}(\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})_x]\text{O}_2$ 2価Ni、4価Mnを確認	3	100
	4	$\text{Li}[\text{Li}_{1-x}(\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})_x]\text{O}_2$	1	98
	5	(2価Ni、4価Mnを確認)に	2	100
	6	マグネシウム2原子%添加	3	103
比較例3		LiCoO_2	1	84
比較例4		LiCoO_2	3	98

【0120】表3より、マグネシウムをドーピングした場合、導電剤を2重量%添加した極板が、従来の3重量%導電剤を添加した極板と同等の電子伝導性を示すことがわかる。なお、添加量に関してはアルミニウムの場合とほぼ同様の傾向を示したが、添加量が増すとドーピングされないマグネシウムが不純物として検出されるので、0.05～10原子%が好ましい。

【0121】《実施例7～8および比較例5：分極の低減》本発明の $\text{Li}[\text{Li}_{1-x}(\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})_x]\text{O}_2$ に異種元素をドーピングすることで付加機能を発現させることができるが、コバルトを添加することにより正極の分極を低減させることができる。このことにより、正極の常温での不可逆容量やハイレート放電時の高容量化が測れる。本実施例では、正極活物質粉末85重量部に対し、導電剤の炭素粉末10重量部と結着剤のポリフッ化ビニリデン樹脂5重量部を混合した。実施例1で示し

*【0117】本実施例では、正極活物質粉末93重量部に対し、導電剤の炭素粉末3重量部と結着剤のポリフッ化ビニリデン樹脂4重量部を混合した。このようにして得られた極板の電子伝導性を測定した。測定は極板の厚さ方向での抵抗値を測定し単位面積あたりの電子伝導率に換算した。測定結果を、 $\text{Li}[\text{Li}_{1-x}(\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})_x]\text{O}_2$ を用いた極板の電子伝導率を100とした場合の指数で表3に示した。

【0118】また、マグネシウムを添加した正極活物質を用い、種々の添加量の導電材を含む極板の電子伝導率の測定を行った。正極活物質は、メカニカルアロイ法で得られたニッケル、マンガンおよびリチウムを含む化合物を焼成して得たが、このときに適量の水酸化マグネシウムを同時に混合して焼成した。なお、マグネシウムの添加量は2原子%とした。このとき、正極活物質粉末、導電材およびポリフッ化ビニリデン樹脂の重量比は、93：3：4（実施例3）、93：3：4（実施例4）、94：2：4（実施例5）、95：1：4（実施例6）、95：1：4（比較例3）または93：3：4（比較例4）とした。

【0119】

【表3】

た円筒型電池と同様の電池を作製して分極特性を評価した。測定結果を、 $\text{Li}[\text{Li}_{1-x}(\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})_x]\text{O}_2$ を用いた1/2時間率放電（2C放電）と5時間率放電（0.2C放電）の容量比率を100とし、指数として表4に示した。

【0122】正極活物質は、メカニカルアロイ法で得られたニッケル、マンガンおよびリチウムを含む化合物を焼成するときに適量の水酸化コバルトを同時に混合して焼成した。なお、コバルトの添加量は10原子%とした（実施例7）。さらに、コバルトの場合は、粒子の内部にまで均一にドーピングされてもニッケルおよびマンガンの価数制御の効果を発揮できることがわかった。この場合の正極活物質は、メカニカルアロイ法でニッケル、マンガン、リチウムおよびコバルトを含む複合酸化物を作製した。組成比は、ニッケル：マンガン：コバルトを1：1：1とした。得られた化合物を焼成して正極活物質を

得た(実施例8)。比較例として LiCoO_2 を用いた * 【0123】
場合も同様の電池を作製した(比較例5)。 * 【表4】

		組 成	分極特性
実 施 例	1	$\text{Li}[\text{Li}_{1.0}(\text{Ni}_{1.0}\text{Mn}_{1.0})_{0.5}]\text{O}_2$ 2価Ni、4価Mnを確認	100
	7	$\text{Li}[\text{Li}_{1.0}(\text{Ni}_{1.0}\text{Mn}_{1.0})_{0.5}]\text{O}_2$ (2価Ni、4価Mnを確認)に コバルト10原子%添加	104
	8	$\text{Li}[\text{Li}_{1.0}(\text{Ni}_{1.0}\text{Mn}_{1.0}\text{Co}_{0.5})_{0.5}]\text{O}_2$	105
比較例3		LiCoO_2	85

【0124】表4より、コバルトをドープした場合、分極特性が改善されていることがわかる。さらに、実施例5の結果より、コバルトの場合は、内部にまで均一に浸透していてもこの効果を阻害することは無く、コバルトの分極低減効果が得られることがわかった。添加量は、コバルトの場合はアルミニウムやマグネシウムの場合とは異なり、添加量を多くしてもニッケル、マンガンの価数制御を維持したまま分極特性を改善でき、好ましくは0.05~50原子%であった。

【0125】

【発明の効果】本発明によれば、安価なニッケルマンガン複合酸化物を正極活物質として有効に利用でき、高容量で充放電効率の良好な非水電解質二次電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の正極活物質の粉末X線回折パターンを示す図である。

【図2】正極活物質を用いたコイン型電池の充放電カーブを示す図である。

【図3】本発明の正極活物質のXANES測定結果から得られるマンガン元素の価数を見積もるための図である。

【図4】本発明の正極活物質のXANES測定結果から得られるマンガン元素の価数を見積もるための図である。

【図5】本発明の正極活物質のXANES測定結果から得られるニッケル元素の価数を見積もるための図である。

【図6】本発明の正極活物質のSEM写真である。

【図7】正極活物質の格子定数(a軸)のバラツキを示す図である。

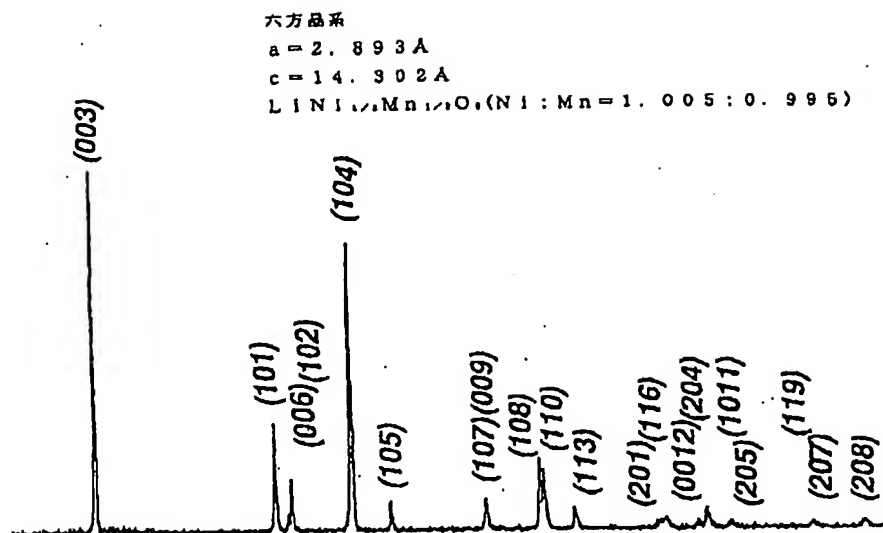
【図8】正極活物質の格子定数(c軸)のバラツキを示す図である。

【図9】本実施例において作製した円筒型電池の一部を断面にした正面図である。

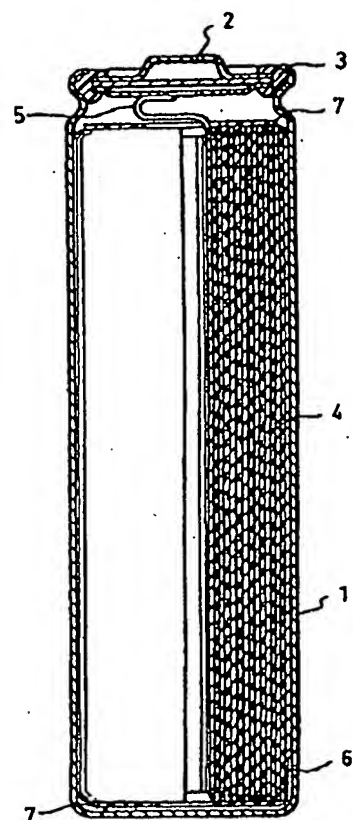
【符号の説明】

- 1 電池ケース
- 2 封口板
- 3 絶縁パッキング
- 4 極板群
- 5 正極リード
- 6 負極リード
- 7 絶縁リング

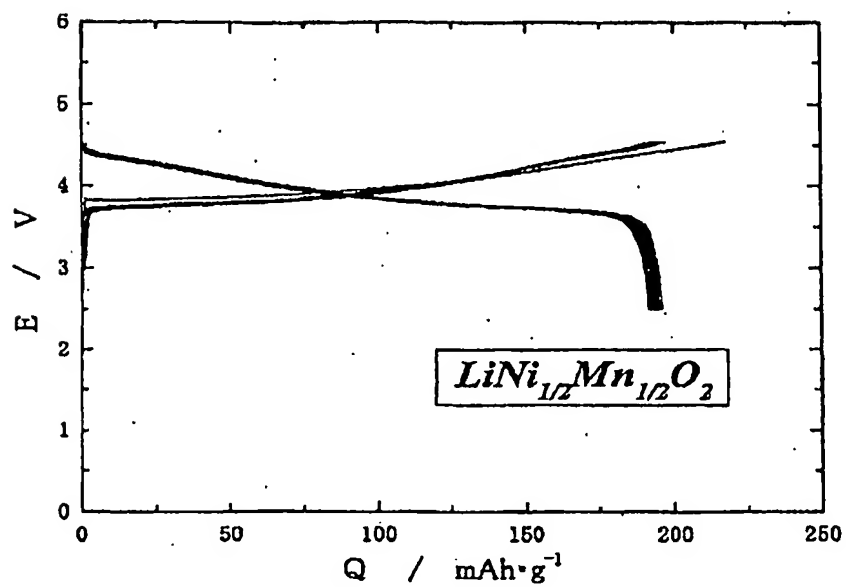
【図1】



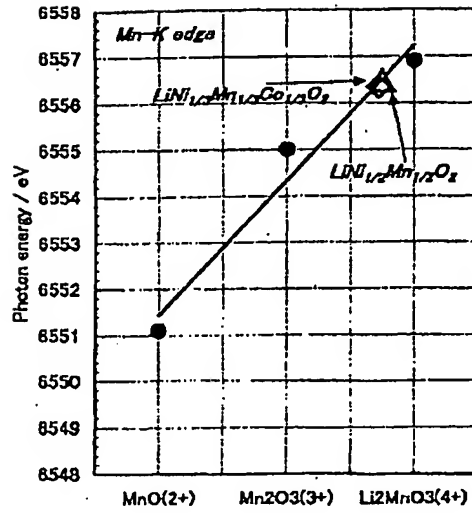
【図9】



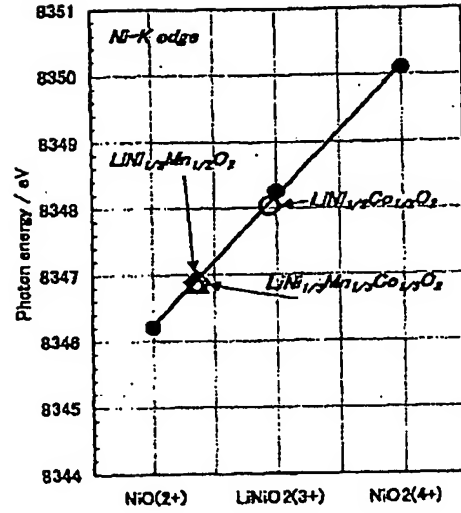
【図2】



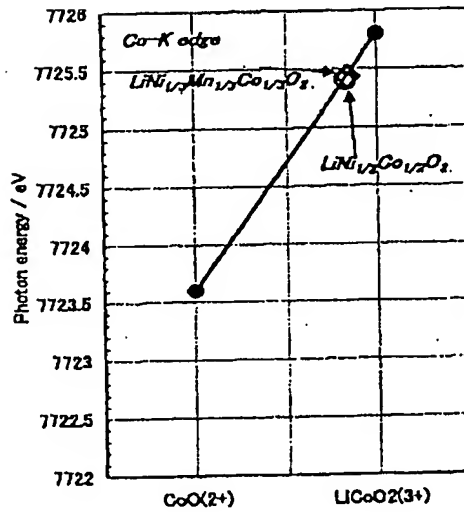
【図3】



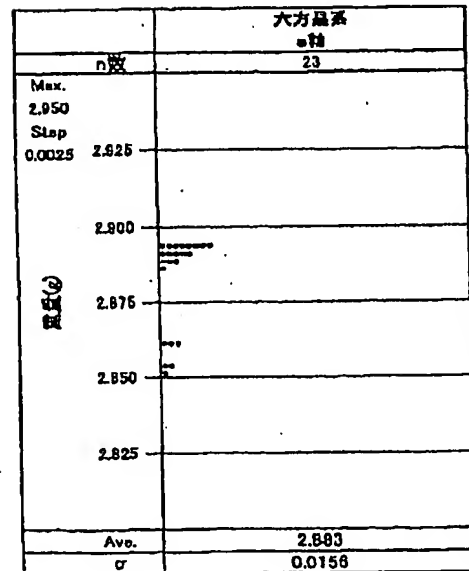
【図4】



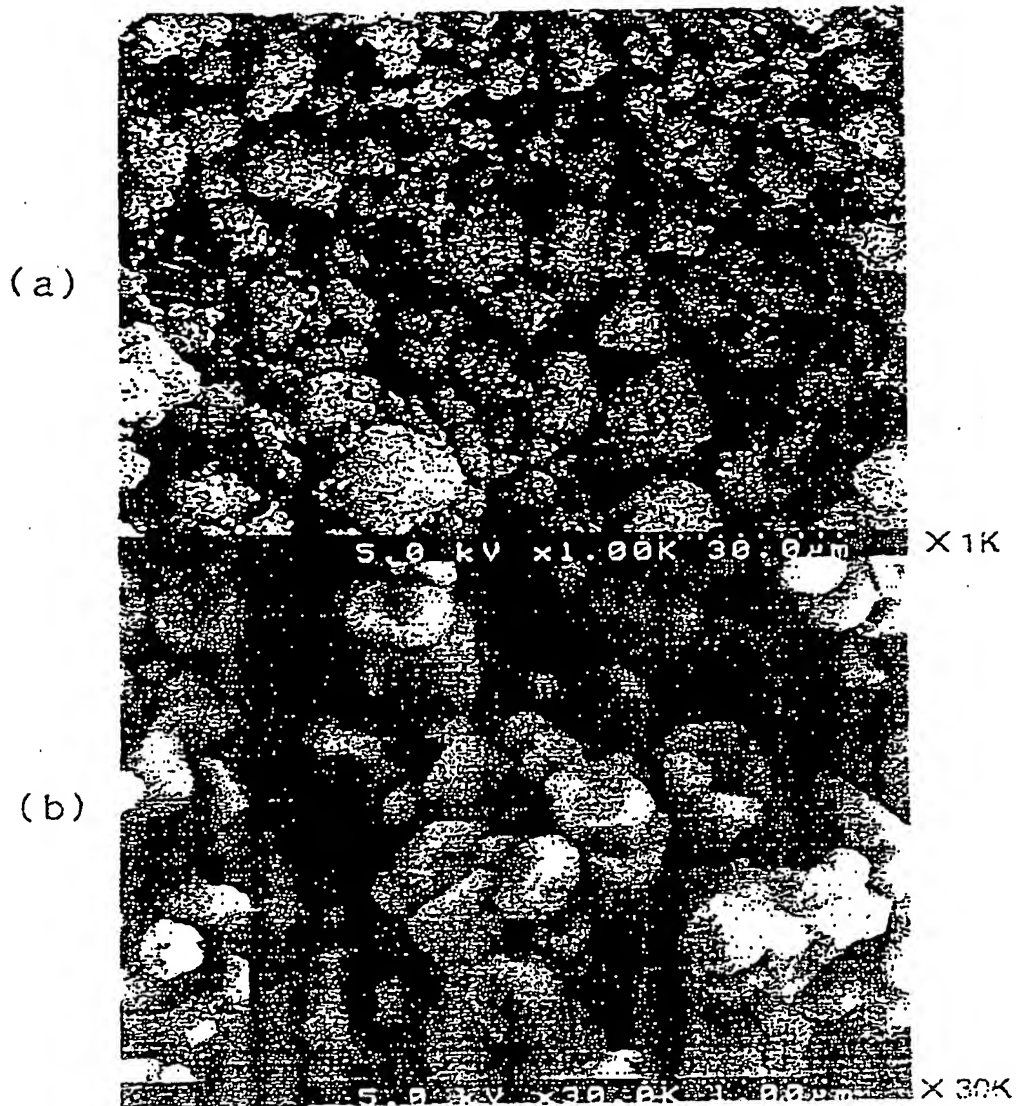
【図5】



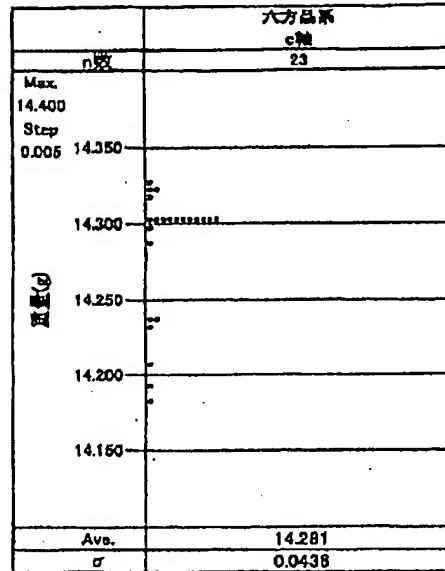
【図7】



【図6】



【図8】



フロントページの続き

(72)発明者 芳澤 浩司
 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
 産業株式会社内

(72)発明者 永山 雅敏
 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
 産業株式会社内

F ターム(参考) 5H029 AJ03 AK03 AL01 AL02 AL04
 AL06 AL07 AL08 AL12 AM03
 AM05 AM07 AM16 BJ02 BJ14
 DJ17 EJ04 EJ12 HJ02 HJ05
 HJ13 HJ17 HJ18
 5H050 AA08 BA17 CA08 CA09 CB01
 CB02 CB05 CB07 CB08 CB09
 CB12 EA08 EA24 FA05 FA19
 HA02 HA05 HA13 HA17 HA18